

特 許 公 報

昭36-12141

公告 昭 36.7.31 出願 昭 33.10.10 特願 昭 33-29018

優先権主張 1957.10.23 (スイス国)

発 明 者	ジアン、ピエール、ユ ング	スイス国バーゼル市郊外リーヘン、レーベンス トラッセ55
同	マインラート、フュル ビン	スイス国バーゼル市ウンテレ、レーブガーセ16
出 願 人	ヨット、エル、ガイギ ー、アクチエンゲゼル シャフト	スイス国バーゼル市シュワルツワルドアレー第 215
代理人 弁理士	中 島 宣 彦	(全6頁)

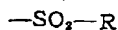
モノアゾ染料の製法

発明の詳細なる説明

本発明は天然または合成のポリペプチド繊維を染色するのに適するモノアゾ染料の製法に関するものである。

アリールジアゾ化合物と1-アリール-5-ピラゾロンとから得られる一連の水溶性黄色羊毛染料のうちで、これらの染料のジアゾ成分がアゾ結合に対して0-位置に非イオン化性の電子吸引基をもつ場合には、耐アルカリ性と耐ミリング性とは全く不十分であつて、かつそのために工業的に使うことができない生成物が得られる。

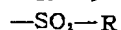
本発明者は一般式



(この式でRは炭化水素基、アリールオキシ基または有機アミン基である)で表わされるスルホニル置換基をもつジアゾ化された2-アミノベンゼン-1-スルホニル化合物(そのベンゼン環も、また他のいずれの有機基も普通にアゾ染料がもっているような置換基を随意にもっていることができる)を1-アリール-5-アミノピラゾールとカップリングさせ、この場合に、こうして得られるモノアゾ染料が、水に溶けた場合に中性であるようなアルカリ金属塩を形成する酸性解離をなす基の少くとも1個をもつように前記の染料構成成分を選べば耐アルカリ性と優れた日光堅ろう性をもつモノアゾ染料が得られることを知つた。

前記一般式の置換基Rは脂肪族基、芳香脂肪族基、環式脂肪族基または芳香族基であることができる。この脂肪族基がもつことのできる置換基は主にふつ素または塩素のようなハロゲンであり、そして芳香脂肪族基の環および芳香族基の環がもつことのできる置換基はふつ素、塩素または臭素のようなハロゲン、エチル基、第3ブチル基、第3アミル基またはテトラメチレン基のような脂肪族基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基またはフェニルチオ基のようなエーテル基、アセチルアミノ基、クロルアセチルアミノ基、β-ブロムプロピオニルアミノ基、ジメチルアクロイルアミノ基、フェナセチルアミノ基、フェノキシアセチルアミノ基、カルボメトキシアミノ基、カルボエトキシアミノ基、カルボブトキシアミノ基、カルボシクロヘキシルオキシアミノ基、ベンゾイルアミノ基またはクロルベンゾイルアミノ基のようなアシルアミノ基、トリアジニルアミノ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基またはカルボン酸アミド基のような変形カルボキシル

基、スルホン酸基、スルホン酸アリールエステル基またはスルホン酸アミド基のような変形スルホン酸基、脂肪族または芳香族のカルボン酸またはスルホン酸から誘導されるアシル基をもつアシル化スルホン酸アミド基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基である。置換基Rがアリールオキシ基である場合には、この基の環に複數個の同じ前記環置換基が結合していることができ、そして置換基Rがアミド基である場合には、その有機アミンの芳香族基は同じように置換されていることができる。これらの環置換基はジアゾ成分のベンゼン環およびカップリング成分のアリール基に結合していることもできる。置換基Rがアリールオキシ基である場合に、この基は主にベンゼン系のモノオキシ化合物例えばフェノール、0-, m-またはp-クレゾール、2-, 4-, 2, 5-または3, 4-ジメチルフェノール、4-第3ブチルまたはアミルフェノールのようなアルキルフェノール、4-, 5-テトラメチレンフェノール、4-フェニルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、モノクロルフェノールまたはジクロルフェノールから誘導される。さらにまたナフタリン系のモノオキシ化合物からも誘導することができる。置換基Rが有機アミド基である場合には、この窒素置換基は脂肪族系、脂環式系、芳香脂肪族系、芳香族系およびできれば複素環式系のものであることができる。例えばメチル基、エチル基、シアノエチル基、フルオルエチル基、フェノキシエチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ヘキサヒドロベンジル基、テトラヒドロナフチル基、ヘキサヒドロナフチル基、ベンジル基、先に述べたように置換されているベンジル基およびフェニル基、そして先に述べたように置換されているフェニル基、ナフチル基および2-ピリジル基であることができる。置換基



がスルファアミド基である場合には、この基はピペリジンまたはモルホリンのような飽和複素環式窒素塩基から誘導できる以外に第1有機アミンおよび第2有機アミンからも誘導できる。

本発明方法におけるジアゾ成分は例えば恐らく適当にさらに置換されている0-ニトロクロルベンゼン化合物をスルフィン酸と反応させて相当するスルホンを生成するか、或は0-ニトロベンゼンスルホン酸クロライドをフェノレートまたは第1有機アミンまたは第2有機アミンと反応さ

せ、次にこのニトロ基を還元してアミノ基にすることによつて得られる。これらの物質から成る組成物およびこれらの物質の溶解度によつて、これらの物質は鉱酸溶液の中で亜硫酸ナトリウムで、できれば低級アルコールまたは脂肪酸のような不活性の有機溶解度促進剤の存在の下でジアゾ化するか、または濃硫酸溶液の中でニトロシル硫酸でジアゾ化する。

カップリング成分がもつ1-アリール基は有利には、できれば先に述べたようにさらに置換されているフェニル基である。このカップリング成分はそれ自体公知の方法によつて相当するフェニルヒドラジンとシアノメチルケトンとから得られる。好しいカップリング成分はシアノアセトンとフェニルヒドラジンとから得られる1-フェニル-3-メチル-5-アミノピラゾールであり、これはそのフェニル基の中にハロゲン、スルホン酸基、スルホン酸アミド基またはスルホニル基をもつことができる。例えば1-フェニル、1-(3'-または4'-スルホフェニル)-、1-(2'-または3'-または4'-クロルフェニル)-、1-(2', 5'-または3', 4'-ジクロルフェニル)-、1-(2'-クロル-5'-スルホフェニル)-、1-(2', 5'-ジクロル-4'-スルホフェニル)-、1-(2'-クロル-6'-メチル-4'-スルホフェニル)-、1-[2'-クロル-5'-(4''-メチル-3''-スルホフェニルスルホニル)-フェニル]-、1-(2'-フェニルスルホニル-5'-スルホフェニル)-、1-(2'-クロル-5'-スルホン酸ジシクロヘキシルアミドフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾールである。

このカップリングは有利には酸性媒質中で、例えば鉱酸性ないし弱酸性水溶液中で、できればこの鉱酸を例えば低級脂肪酸のアルカリ金属塩で緩衝しながら行う。

先に述べたように染料構成成分はいずれもこれらが水溶液中で中性であるアルカリ金属塩を生成する塩性解離する基をもつように選ぶ。このような基は有利にはスルホン酸基であるが、しかしまたできればカルボキシル基および適当な位置にある場合にはアシル化されたスルファミド基であることもできる。これらの塩を形成する酸性基はジアゾ成分またはカップリング成分のどちらかにあることができる。

本発明方法によれば炭素原子の少くとも4個をもつ炭化水素基、有利には飽和炭化水素基、またはフェニル基、アルキルフェニル基またはフェニルアルキル基、またはフェノキシ基フェノキシ基の同族基、ハロゲンフェノキシ基または相当するフェノキシアルキル基が染料の芳香族基または芳香族置換基に結合しているか、またはスルファミド基がもつ有機基に結合している染料は、これらの染料が羊毛に対して著しい親和力をもちそして羊毛染色が優れた耐湿潤性をもつているために、特に価値がある。これらの例としては芳香族結合に与つている第3ブチル基、第3アミル基、シクロヘキシル基、フェニル基およびフェノキシ基であり、そして飽和した環をもつアミド基例えばシクロヘキシル基、この基の同族基、ヘキサヒドロベンジル基、テトラヒドロナフチル基またはデカヒドロナフチル基をも

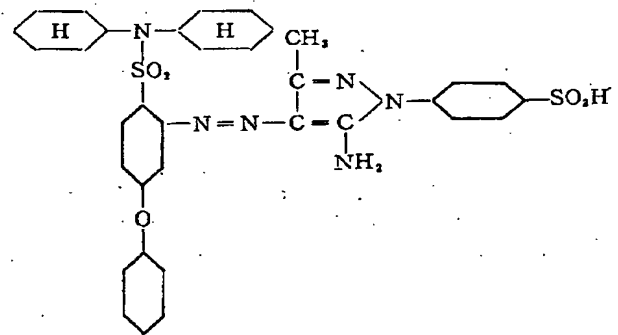
つスルファミド基である。

5-アミノ-1-フェニルピラゾールスルホン酸またはその塩を、フェノール基またはフェニル基がアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアシルアミノ基で置換されているジアゾ化されたO-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルまたはジアゾ化されたO-アミノベンゼンフェニルスルホンとカップリングさせるか、または芳香族核が前記のブチル基またはアミル基のような低級アルキル基で置換されていると有利であるジアゾ化されたO-アミノベンゼンスルホン酸ジシクロヘキシルアミドを使うことによつて特に価値がある染料が得られる。

本発明の新しい染料は、これを羊毛に染色した場合に非常に良好な日光堅ろう性、完全な耐アルカリ性、良好な均染性、および非常に純粋な、そして一般には帯緑色の色調をもつようになることが特色であり、そして先に述べたように適当に置換されている場合には、中性ないし弱酸性の浴の中でも羊毛に対する染料の吸収性が極めて良好でありそしてこれらで染めた羊毛染色が極めて良好な耐湿潤性特に耐ミリング性、耐海水性および良好な耐塩素性をもつようになることが特色である。これらの染料は絹、合成ポリアミド繊維および合成ポリウレタン繊維の染色に使うこともできる。これらの染料の純粋な色調はこれらの染料を純粋な青色の羊毛染料と組み合わせると緑色の色調になる所にこれらの染料の価値がある。

次に実施例をあげて本発明を説明する。この実施例の中で特に明記しない限り、部は重量部であり、そして容量部に対する重量部の関係は1に対するkgの関係である。

例 1

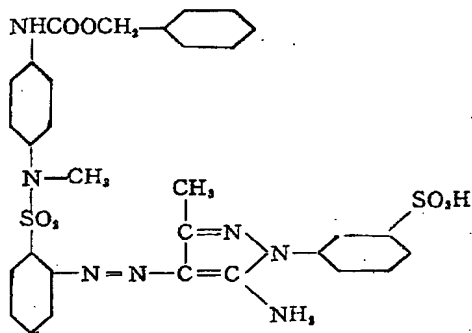


3-アミノ-1,1'-ジフェニルエーテル-4-スルホン酸ジシクロヘキシルアミド（融点155℃）の42.8部を水酢酸180部の中に懸濁し、これに30%塩酸25部を滴下して溶す。この溶液に10~12℃で水20部に亜硝酸ナトリウム6.9部を溶した溶液を徐々に加えてジアゾ化する。このジアゾ溶液を1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール25.3部のナトリウム塩と結晶酢酸ナトリウム25部とを水600部に溶した酢酸酸性溶液に0~5℃で注加する。この全体を0~10℃で数時間かきまぜ、塩化ナトリウム100部を加え、沈澱する染料を濾別して乾燥する。

この染料は中性ないし弱酸性において硫酸アンモニウムの存在の下で羊毛を耐湿潤性と日光堅ろう性とをもつ純粋

な非常にむらがない黄色の色調に染色する。この浴は充分に消費される。

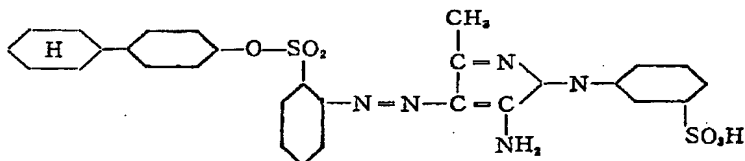
例 2



2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-N-メチル-N-(4'-カルボベンジルオキシアミノフェニル)-アミド 41.1部を濃硫酸 19部と共に氷酢酸 150部に冷却して溶す。この溶液をよくかきまぜながら水 15部に亜硝酸ナトリウム 6.9部を溶した溶液で 10~15℃でジアゾ化する。氷 50部を徐々に加え、得られる帯黄色のジアゾ溶液を 1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール 25.3部のナトリウム塩と結晶酢酸ナトリウム 25部とを水 600部に溶した溶液に注入する。この全体を 0~10℃で数時間かきまぜ、存在する酸は炭酸ナトリウム 30部をばらまいて或る程度まで中和し、そして得られる染料を濾別して乾燥する。この染料は乾燥したナトリウム塩の形では、熱湯に溶けて帯緑黄色を呈し、そして濃硫酸に溶けて黄色を呈する黄色粉末である。

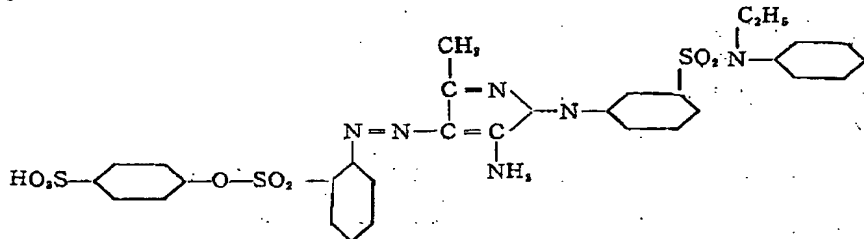
この染料は硫酸アンモニウムの含量が 5%である浴から羊毛を非常に良好な日光堅ろう性をもつむらがない帯緑黄色

例 4



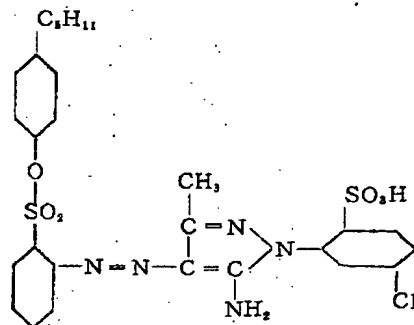
2-アミノベンゼンスルホン酸-4'-シクロヘキシルフェニルエステル 33.1部を例 1に記載のようにしてジアゾ化し、このジアゾ溶液を 1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール 25.3部のナトリウム塩と結晶酢酸ナトリウム 40部とを水 500部に溶した溶液で 0~5℃でカップリングする。このようにして生成するモノアゾ染料は黄色粉末として直ちに沈澱してくる。この

例 5



*色の色調に染色する。

例 3



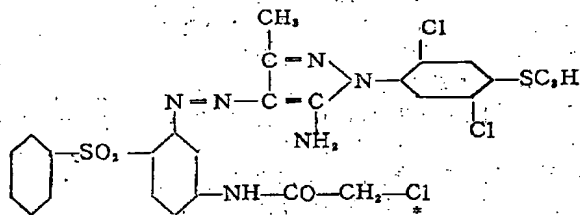
2-アミノベンゼンスルホン酸-4'-アミルフェニルエステル 31.9部を例 1に記載のように氷酢酸 180部と濃い塩酸 25部との混合物の中で亜硝酸ナトリウム 6.9部でジアゾ化する。このジアゾ溶液を水で稀釈してから、1-(3'-クロール-6'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール 28.75部のナトリウム塩と結晶酢酸ナトリウムの 50部とを水 800部に溶した溶液の中にかきまぜながら 0~5℃で徐々に注入する。このようにして直ちに生成するモノアゾ染料は黄色粉末として沈澱する。この全体を 0~10℃で数時間かきまぜてから 60℃に加熱し、存在する酸は炭酸ナトリウム 50部をばらまいて或る程度まで中和する。このようにして得られる黄色沈澱を吸引濾別して乾燥する。この染料は熱湯によく溶けて黄色を呈し、そして濃硫酸に溶けて橙色を呈する。この染料を用いて硫酸アンモニウムの含有量が 5%である浴の中で羊毛を煮沸すれば、日光堅ろう性と耐アルカリ性をもつ純粋な帯緑黄色の色調に染色する。

全体を 0~10℃で数時間かきまぜ、存在する酸は炭酸ナトリウム 50部をばらまいて或る程度まで中和し、そして染料は吸引濾別して乾燥する。この染料は黄色粉末であつて、熱湯に溶けて黄色を呈しそして濃硫酸に溶けて橙色を呈する。この染料は硫酸アンモニウムが存在する中性ないし弱酸性浴から羊毛を耐湿潤性と日光堅ろう性をもつ純粋な帯緑黄色の色調に染色する。

2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル-4'-スルホン酸 32.9 部をナトリウム塩の形にして水500部に溶し、亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、そしてこの溶液を濃塩酸 30 部と水 100 部との混合物の中にかきまぜ、そして外側から冷却しながら 0~5℃で滴加する。この全体を 0~5℃で 1 時間かきまぜ、過剰の亜硝酸を分解する。このようにして得られる無色のジアゾ懸濁体をアルコール 400 部に 1-フェニル-3-メチル-5-アミノピラゾール-3'-スルホン酸-N-エチル-N-フェニルアミド 35.6 部を溶した溶液の中にかきまぜながら 0~10℃で徐々に注入する。このカップリングは速やかに起つて黄色に変色する。これを 0~10℃で 8 時間かきまぜてから水 1000 部を加え、そして存在する酸は炭酸ナトリウム 50 部を加えて中和する。こうして得られる染料を塩化ナトリウムを加えてナトリウム塩の形で沈澱させて吸引濾別し、5%塩化ナトリウム溶液で十分に洗いそして乾燥する。

この黄色染料は熱湯によく溶け、そして酢酸アンモニウムの存在の下で中性ないし弱酸性の浴から羊毛を日光堅ろう性をもつ純粋な帯緑黄色の色調に染色する。

例 6



番 号	部	ジ ア ゾ 成 分
1	37.05	4-クロル-2-アミノベンゼン-1-スルホン酸ジシクロヘキシルアミド
2	37.8	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-(4'-カルボアミルオキシアミノ-フェニルエステル)
3	39.0	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-(4'-カルボシクロヘキシルオキシアミノ-フェニルエステル)
4	34.05	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-(4'-クロルアセチルアミノ-フェニルエステル)
5	34.05	同 上
6	39.8	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-(4'-カルボベンジルオキシアミノ-フェニルエステル)
7	38.9	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-(2', 4'-ジフェニルフェニルエステル)
8	33.85	2-アミノ-5-クロルアセチルアミノ-4'-メチル-1, 1'-ジフェニルスルホン
9	35.35	2-アミノベンゼンスルホン酸-N-メチル-N-(4'-クロルアセチルアミノ-フェニル)-アミド

2-アミノ-4-クロルアセチルアミノ-1, 1'-ジフェニルスルホン 32.45 部を氷酢酸 150 部と濃塩酸 25 部との混合物の中で亜硝酸ナトリウム 69 部で 0~10℃でジアゾ化する。このジアゾ溶液を氷水で稀釈してから、これを 1-(2', 5'-ジクロル-4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール 32.2 部のナトリウム塩と結晶酢酸ナトリウム 50 部とを水 800 部に溶した溶液の中に 0~5℃でかきまぜながら徐々に注入する。このようにして直ちに生成するモノアゾ染料は黄色粉末として沈澱してくる。この全体を 0~10℃で数時間かきまぜ、存在する酸は炭酸ナトリウム 80 部をばらまいて中和し、そして黄色の沈澱を吸引濾別して乾燥する。この染料は熱湯によく溶けて黄色を呈する。この染料を用いて硫酸アンモニウムの含有量が 5%である浴から羊毛を煮沸すれば耐湿潤性と日光堅ろう性をもつ純粋な帯緑黄色の色調に染色する。

染色例

予め良く湿しておいた羊毛 100 部を、例 2 によつて得られた帯緑黄色染料 1.5 部と硫酸アンモニウム 5 部とをばう硝 5 部とを水 3000 部の中に含む液に 50℃で浸す。この浴を 10 分間以内に沸騰させて 45 分間沸騰状態に保つ。こうすればこの染料は羊毛に実際に完全に吸収される。このようにして耐湿潤性と著しい日光堅ろう性をもつ非常に均一なそして非常に純粋な帯緑黄色の羊毛染色が得られる。

前記以外の本発明方法によるモノアゾ染料は次表に示すジアゾ成分とアゾ成分との夫々相当量を使つて例 1 ないし例 6 に記載した方法に従つて生成できる。

部	ア ゾ 成 分	羊毛染色の色調
25.3	1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	黄
25.3	1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	帯緑黄
25.3	同 上	同 上
25.3	同 上	同 上
32.2	1-(2', 5'-ジクロル-4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
25.3	1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
25.3	1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
25.3	同 上	黄
28.75	1-(3'-クロル-6'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上

番号	部	ジ ア ソ 成 分	部	ア ソ 成 分	羊毛染色の色調
10	32.5	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-4'-フェニルエステル	25.3	1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
11	29.9	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-β-ナフチルエステル	25.3	同 上	同 上
12	33.8	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-N-ベンジル-フェニルアミド	25.3	同 上	同 上
13	32.45	2-アミノ-3'-クロルアセチル-アミノ-1,1'-ジフェニルスルホン	28.75	1-(2'-クロル-5'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
14	35.2	2-アミノ-3'-ベンゾイル-アミノ-1,1'-ジフェニルスルホン	28.75	同 上	同 上
15	50.3	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-N-メチル-N-[2'-(4''-クロル-2''-スルホフェノキシ)-5'-クロル-フェニル]-アミド	20.75	1-(4'-クロルフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
16	31.9	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-4'-アミルフェニルエステル	43.6	1-フェニル-3-メチル-5-アミノピラゾール-3'-スルホン酸-N-エチル-N-4''-スルホフェニルアミド	同 上
17	31.9	同 上	40.7	1-[4'-メチル-3'-(3''-スルホフェニル)スルホニル]-フェニル]-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
18	36.1	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-4'-オクチルフェニルエステル	40.7	同 上	同 上
19	39.2	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-N-メチル-[6'-スルホナフチル-(2')]-アミド	24.2	1-(3',4'-ジクロルフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
20	34.05	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-4'-クロルアセチル-アミノフェニルエステル	30.3	1-[6'-スルホナフチル-(2')]-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
21	31.9	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-4'-アミルフェニルエステル	30.3	1-[4'-スルホナフチル-(1')]-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
22	29.9	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-β-ナフチルエステル	28.75	1-(3'-クロル-6'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	帯緑黄
23	31.2	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-N-メチル-N-α-ナフチルアミド	28.75	同 上	同 上
24	28.3	2-アミノ-1-ナフチル-(2')-スルホンベンゼン	25.3	1-(3'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
25	28.3	同 上	28.75	1-(3'-クロル-6'-スルホフェニル)-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
26	24.2	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸モルホリド	41.4	1-[3'-クロル-6'-(4''-クロル-2''-スルホフェノキシ)-フェニル]-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
27	24.0	2-アミノベンゼン-1-スルホン酸-ビペリジド	41.4	1-[3'-クロル-6'-(4''-クロル-2''-スルホフェノキシ)-フェニル]-3-メチル-5-アミノピラゾール	同 上
28	17.1	2-アミノ-1-メチルスルホンベンゼン	41.4	同 上	同 上
29	18.5	2-アミノ-1-エチルスルホンベンゼン	40.7	1-[4'-メチル-2'-(3''-スルホフェニル)スルホニル]-フェニル]-3-メチル-5-アミノピラゾール	黄

番号	部	ジ ア ソ 成 分	部	ア ソ 成 分	羊毛染色の色調
30	28.15	2—アミノ—1—(4'—クロ ル—ベンジルスルホニル— ベンゼン	25.3	1—(4'—スルホフェニル)— 3—メチル—5—アミノ—ピラ ゾール	同 上
31	24.7	2—アミノ—1—ベンジルス ルホニル—ベンゼン	28.75	1—(3'—クロル—6'—スル ホフェニル)—3—メチル—5 —アミノ—ピラゾール	同 上
32	35.0	2—アミノベンゼン—1—ス ルホン酸—N—シクロヘキシ ル—N—(シクロヘキシルメ チル)—アミド	25.3	1—(3—スルホフェニル)— 3—メチル—5—アミノ—ピラ ゾール	帯緑黄
33	35.2	2—アミノベンゼン—1—ス ルホン酸—N—ジベンジルア ミド	25.3	同 上	同 上

特 許 請 求 の 範 囲

一般式

—SO₂—R

(この式でRは炭化水素基、アリールオキシ基または有機アミド基であり、そしていずれの有機基もさらに置換されていることができる)

で表わされるスルホニル置換基をもつジアソ化された2—アミノベンゼン—1—スルホニル化合物を1—アリール—

* 5—アミノピラゾールとカップリングさせ、この場合生成するモノアゾ染料が、水に溶かした際に中性のアルカル金属塩を形成する酸性解離をなす基をもつように前記の染料構成成分を選ぶことを特徴とするモノアゾ染料の製法。

附 記

1. カップリング成分として5—アミノ—1—フェニルピラゾールスルホン酸を使う特許請求の範囲記載の方法。